

## 明細書

## 化粧材

## 技術分野

[0001] 本発明は表面に模様が形成され、模様に応じた艶差を有することにより視覚的凹凸感を有し、かつ模様を含めた表面の耐久性に優れた化粧材に関する。

## 背景技術

[0002] 家具や台所製品のキャビネットなどの表面化粧板としては、一般に木質系材料、無機系材料、合成樹脂系材料、鋼板などの金属系材料などに、例えば木目調柄などを印刷した化粧シートを接着剤で貼り合わせた構造のものが用いられている。このような表面化粧板に使用される化粧シートには、ラミネート加工、ラッピング加工、Vカット加工などの二次加工のための適度な柔軟性、切削性、耐破断性などの加工適性、使用状態における耐候性、耐光性、耐熱性、耐水性、耐溶剤性、表面硬度、耐摩耗性、耐擦傷性など、種々の特性が要求される。

こうした要求を満たすために、上記加工適性を十分に満足する基材を用い、該基材の表面に表面保護層を施すことが行われており、表面保護層としては電離放射線硬化性樹脂組成物が好ましく用いられている。電離放射線硬化性樹脂組成物は紫外線や電子線等の電離放射線によって硬化する組成物であり、該組成物を用いると、表面保護層としては有機溶剤を使用せず無溶剤で塗布形成できるので環境に良く、しかも高架橋密度にできるので、耐摩耗性等の表面強度も容易に出せる等の、各種利点が得られる。

[0003] ところで、近年の消費者の高級品指向により、床タイルや壁パネル、あるいは家具や台所製品のキャビネットなどに対しても高級感が求められるようになり、これらに用いられる化粧板や化粧シートにおいても、高級感を与える外観を有するものが望まれている。そのため、各基材シートの表面に各種の印刷をしたり、絵柄層を有するフィルムを設けたりすることに加えて、質感の付与も重要となってきており、模様の特定の部分にあわせて艶消しや凹凸を付与する方法が種々提案されている。

例えば、基材上に模様状に設けた塗装面によって電子線硬化型塗料又は光硬化

型塗料に対する濡れ易さが基材表面と異なった区域を形成させた後に、基材上に電子線硬化型塗料又は光硬化型塗料を塗布して、該塗料に対して濡れ易い区域で塗料表面を陥没させ、濡れ難い区域で塗料表面を隆起させる方法が提案されている（例えば特許文献1、特許請求の範囲参照）。しかしながら、この方法では凹部、すなわち濡れ易い区域が細い場合には、凹凸がきれいに出ないという問題がある。また、ある程度の太さの凹部がある場合には、基材表面に凹凸模様は得られるものの、陥没部と隆起部の境界領域において、塗料の表面張力等によって、凸部から凹部に移行する端部が丸味を帯びて凹凸の鮮映性（シャープネス）に欠けるとともに、隆起部の高さ以上の凸部が生じ、例えば木目模様の場合にはリアル感がなく、外観及び手触り感がよくないという問題がある。

[0004] また、無溶剤型塗料の樹脂硬化を遅延させる硬化遅延剤を内添したインキと、それを含まないインキとによって多色模様を印刷したフィルムを、基板上にあらかじめ塗布されている無溶剤型塗料の樹脂塗膜上に被覆させ、硬化雰囲気にて樹脂を硬化させた後にフィルムを剥離して転写する方法が提案されている（特許文献2、特許請求の範囲参照）。この方法によれば硬化遅延剤を内添したインキで印刷した色模様部分のみを凹ませて転写することができる。しかしながら、この方法では特殊なインキが必要であるとともに、無溶剤型塗料の樹脂塗膜の硬化反応が不安定であるという問題点がある。

さらに、基材上に、通常インキからなる模様層及び電子線硬化性組成物からなる凸状模様層の2種の模様層を順次に設け、その上に透明樹脂層を被覆し、被覆後、前記透明樹脂層を介して電子線を照射して凸状模様を硬化した化粧材が提案されている（特許文献3、特許請求の範囲参照）。しかしながら、こうした化粧材は物理的に比較的大きな凹凸があるため、凸部が傷つきやすく、特に凸部の面積が大きい場合にはそれが顕著となり問題となる。またこの手法は例えば木目調などの艶の強弱を出したい場合、すなわち、木目導管溝のように大部分が凸部で極めて狭い幅の凹状部が存在するような場合には、透明樹脂層を構成する塗料の流動によって該凹状部が埋まってしまい、しかもその埋まり方の程度がばらつきを生じるため不適当であり、さらには物理的に凹凸があるため、手触り感がよくないという問題がある。

[0005] また、薄紙に艶消剤を含有する紫外線硬化性印刷インキで木下地色をベタ刷し、これに活性光線を照射した後、この上に光沢の高い紫外線硬化性印刷インキで木目模様を印刷し、これに活性光線を照射した木目模様を有する化粧紙が提案されている(特許文献4、特許請求の範囲参照)。この化粧紙によれば、光沢の高いインキを用いた部分については見かけ上凸部に見え、艶消剤を含有するインキの部分については見かけ上凹部に見え、木質感が得られる。しかしながら、ここで提案される化粧紙は、保護塗膜としての上塗透明塗膜が施されていないため、木目模様を印刷するためのいわゆる導管インキの部分について、耐候性、耐水性、耐摩耗性、耐擦傷性などが低下せざるを得ず、耐久性に劣るものとなる。

さらに、表面が剥離性を有する電離放射線透過剥離基材の表裏いずれかの面に電離放射線遮蔽性材料で模様を設け、該剥離基材と、表面に電離放射線硬化樹脂の未硬化物の層を有する凹凸模様形成用基材とを重ね、剥離基材側より電離放射線を照射して、電離放射線遮蔽性材料で形成した模様のない部分に相当する電離放射線硬化樹脂のみを硬化させた後、剥離基材とともに電離放射線硬化樹脂層の未硬化部の樹脂を除去して、凹凸模様を形成する方法が提案されている(特許文献5、請求項8参照)。この発明によれば、電離放射線遮蔽性材料で形成した模様のある部分は、電離放射線硬化樹脂が硬化せずに、剥離基材に付着して、剥離基材と一緒に除去され、一方、電離放射線遮蔽性材料で形成した模様のない部分では電離放射線硬化樹脂が硬化して残ることから、絵柄と同調した凹凸模様が形成される。しかしながら、この方法では、剥離材料や電離放射線遮蔽性材料等の材料を必要とするという不利な点があり、また未硬化樹脂を剥離基材に付着除去する方法では、深く鮮映な凹部を形成できないという欠点がある。さらに、電離放射線硬化樹脂として電子線硬化樹脂を用いた場合には、電子線を遮蔽する材料の選定が困難であるという欠点がある。

[0006] また、プリント又は化粧紙を貼った基板に放射線重合を行う合成樹脂を塗布した後、放射線を照射して合成樹脂の半硬化状態のとき照射を中止し、凹凸模様を施したロールプレス等の冷加圧体にて加圧した後、合成樹脂を完全硬化する凹凸模様のある化粧板の製造方法が提案されている(例えば特許文献6、特許請求の範囲参照

)。しかしながら、樹脂を安定的に一定の程度の半硬化状態にする際の条件を特定するのは容易ではなく、また半硬化状態の合成樹脂は不安定であるし、硬化を2段階に分けて行うのは煩雑であるという問題点がある。

そこで、基材の上に塗布装置を用いて電子線硬化性樹脂を塗布し、電子線照射機内で型ロールと接触させて型ロールの凹凸を賦形しながら電子線を照射して硬化させる連続的に凹凸を形成させる方法が提案されている(例えば特許文献7、特許請求の範囲、第1図参照)。しかしながら、この方法には特殊な型ロール装置が必要であり、通常の印刷装置では凹凸を賦形することができないという不都合があり、また型ロールによる賦形の速度には限界があって生産性が低いという欠点がある。

[0007] さらには、基材の表面に塗膜層、模様層、電離放射線硬化性樹脂組成物が架橋硬化した表面保護層を有しており、模様層が塗膜層に比較して、電離放射線硬化性樹脂組成物の浸透性を高く構成した化粧材が提案されている(例えば、特許文献8、特許請求の範囲、図1及び図2参照)。この化粧材によれば、電離放射線硬化性樹脂組成物が模様の存在する部分により浸透しやすいため、該部分に凹部が形成され、表面に凹凸のある化粧材が得られる。しかしながら、この化粧材は模様層に十分な吸収浸透性を付与すべく、多量の体质顔料や多孔質材料を添加する必要があるが、この場合には模様層が多孔質化及び脆弱化するため、凹部の耐久性、耐汚染性が低下する。一方、凹部の耐久性、耐汚染性を向上させるために模様層の多孔質化を抑制しようとすると、十分な深さ及び鮮映性を有する凹部を形成することができないという問題がある。また、この化粧材は物理的に凹凸があるため、手触り感がよくないという点でさらに改良の余地がある。

[0008] 特許文献1:特公昭51-26937号公報

特許文献2:特公昭51-33454号公報

特許文献3:特公平1-41505号公報

特許文献4:特開昭51-84910号公報

特許文献5:特開平1-253449号公報

特許文献6:特公昭49-28264号公報

特許文献7:特公昭63-50066号公報

特許文献8:特開2001-199028号公報

## 発明の開示

[0009] 本発明は、このような状況下で、表面に模様が形成され、模様に応じた艶差を有し、該艶差が視覚的に凹部として認識される、表面に凹凸感を有する化粧材であって、かつ耐溶剤性、耐摩耗性、あるいは層間強度の高い化粧材を提供することを目的とする。

[0010] 本発明者は、前記目的を達成するために銳意研究を重ねた結果、基材上に少なくとも、部分的に設けられた低艶絵柄インキ層と、該低艶絵柄インキ層上に存在してこれと接触すると共に、該低艶絵柄インキ層が形成された領域及び該低艶絵柄インキ層が形成されていない領域とを含む全面にわたって被覆する表面保護層を有する化粧材であって、該表面保護層が電離放射線硬化性樹脂組成物の架橋硬化したものであり、かつ該表面保護層中には、低艶絵柄インキ層の直上部及びその近傍に視覚的に凹部として認識される低光沢領域を持たせることによって、前記課題を解決し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

[0011] すなわち、本発明は、

(1) 基材上に少なくとも、部分的に設けられた低艶絵柄インキ層と、該低艶絵柄インキ層上に存在してこれと接触すると共に、該低艶絵柄インキ層が形成された領域及び該低艶絵柄インキ層が形成されていない領域とを含む全面にわたって被覆する表面保護層を有する化粧材であって、該表面保護層が電離放射線硬化性樹脂組成物の架橋硬化したものであり、かつ該表面保護層中には、該低艶絵柄インキ層の直上部及びその近傍に視覚的に凹部として認識される低光沢領域が形成されてなる化粧材、

(2) 基材上に少なくとも、部分的に設けられた低艶絵柄インキ層と、該低艶絵柄インキ層上に存在してこれと接触すると共に、該低艶絵柄インキ層が形成された領域及び該低艶絵柄インキ層が形成されてない領域とを含む全面にわたって被覆する表面保護層を有する化粧材であって、該表面保護層が電離放射線硬化性樹脂組成物の架橋硬化したものであり、低艶絵柄インキ層を構成する低艶絵柄インキがバインダーとして非架橋ウレタン樹脂を含むものであり、かつ電離放射線硬化性樹脂組成物が(

メタ)アクリレート単量体を含むことを特徴とする化粧材、

(3)低艶絵柄インキ層を構成する低艶絵柄インキがバインダーとして非架橋ウレタン樹脂と不飽和ポリエステル樹脂とを含む上記(2)に記載の化粧材、

(4)電離放射線硬化性樹脂組成物が(メタ)アクリレート単量体のみからなる上記(2)又は(3)に記載の化粧材、

(5)低艶絵柄インキ層を構成するインキの厚みが均一でないことを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載の化粧材、

(6)前記低艶絵柄インキ層が相対的に膜厚の厚い厚膜領域と、相対的に膜厚の薄い薄膜領域とからなるとともに、該厚膜領域の直上部及びその近傍は相対的により低光沢であり、該薄膜領域の直上部及びその近傍は相対的により高光沢である低光沢領域が形成されてなる上記(5)に記載の化粧材、

(7)前記表面保護層中に微粒子を含み、かつ該微粒子の平均粒径が、前記低艶絵柄インキ層の直上部に位置する表面保護層の最大厚さのプラス側近傍値であることを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載の化粧材、

(8)微粒子の粒度分布の変動係数CV値[(粒径の標準偏差／平均粒径)×100]が30%以下である上記(7)に記載の化粧材、

(9)微粒子の平均粒径を $d_A$ 、低艶絵柄インキ層の直上部に位置する表面保護層の最大厚さを $t_M$ 、低艶絵柄インキ層が存在しない領域の表面保護層の厚さを $t_G$ とした場合、式(I)

$$1.05 \times t_M \leq d_A \leq t_G \quad \cdots (I)$$

の関係を満たす上記(7)又は(8)に記載の化粧材、

(10)表面保護層中の微粒子の含有量が2～20質量%である上記(7)～(9)のいずれかに記載の化粧材、

(11)前記表面保護層がエチレンオキサイド変性重合性化合物を含有する電離放射線硬化性樹脂組成物の架橋硬化したものであり、かつ該表面保護層が焼成カオリン粒子を含有する上記(1)～(10)のいずれかに記載の化粧材、

(12)低艶絵柄インキ層を構成する低艶絵柄インキが体質顔料を含むことを特徴とする上記(1)～(11)のいずれかに記載の化粧材、

- (13)電離放射線硬化性樹脂組成物が電子線硬化性樹脂組成物である上記(1)～(12)のいずれかに記載の化粧材、
- (14)低光沢領域の上部に位置する表面保護層の表面が凸形状を有する上記(1)及び(5)～(13)のいずれかに記載の化粧材、
- (15)基材と低艶絵柄インキ層の間にさらに浸透防止層を有する上記(1)～(14)のいずれかに記載の化粧材、
- (16)基材が浸透性基材である上記(15)記載の化粧材、
- (17)基材上に着色層、絵柄層、浸透防止層が積層され、その上に低艶絵柄インキ層と該低艶絵柄インキ層上に存在してこれと接触すると共に、該低艶絵柄インキ層が形成された領域及び該低艶絵柄インキ層が形成されていない領域とを含む全面にわたって被覆する表面保護層を有する上記(1)～(16)のいずれかに記載の化粧材、
- (18)絵柄層が木目模様を形成するものであり、低艶絵柄インキ層が導管部の低艶部分を形成するものである上記(17)記載の化粧材、及び
- (19)上記(1)～(18)のいずれかに記載の化粧材を基板に貼付した化粧板、を提供するものである。

### 図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の化粧材の断面を示す模式図である。

[図2]本発明の化粧材の断面を示す模式図である。

[図3]本発明の化粧材の断面を示す模式図である。

[図4]本発明の化粧材の断面を示す模式図である。

[図5]本発明の化粧材の断面を示す模式図である。

[図6]本発明の化粧材の断面を示す模式図である。

[図7]本発明の化粧材の断面を示す模式図である。

[図8]本発明の化粧材の断面を示す模式図である。

[図9]本発明の化粧材の断面を示す模式図である。

[図10]本発明の化粧板の断面を示す模式図である。

### 符号の説明

[0013] 1. 化粧材  
2. 基材  
3. 低艶絵柄インキ層  
3-a. 低艶絵柄インキ  
3-b. 低艶絵柄インキ  
3-c. 低艶絵柄インキ  
4. 低光沢領域  
4-a. 低光沢領域  
4-b. 低光沢領域  
4-c. 低光沢領域  
5. 表面保護層  
6. 着色層  
7. 絵柄層  
8. 浸透防止層  
9. 凸形状  
10-a. 微粒子  
10-b. 微粒子  
11. 接着剤層  
12. 基板

#### 発明を実施するための最良の形態

[0014] 本発明の化粧材は、基材上に少なくとも、部分的に設けられた低艶絵柄インキ層と、該低艶絵柄インキ層上に存在してこれと接触すると共に、該低艶絵柄インキ層が形成された領域及び該低艶絵柄インキ層が形成されていない領域とを含む全面にわたって被覆する表面保護層を有する化粧材であって、該表面保護層が電離放射線硬化性樹脂組成物の架橋硬化したものであり、かつ該表面保護層中には、該低艶絵柄インキ層の直上部及びその近傍に視覚的に凹部として認識される低光沢領域が形成されていることを特徴とする。

本発明の化粧材の構造について、図1～図3を用いて説明する。図1～図3は本発

明の化粧材1の断面を示す模式図である。図1に示す例では、基材2上に全面を被覆する一様均一な着色層6、絵柄層7、一様均一な浸透防止層8、低艶絵柄インキ層3、電離放射線硬化性樹脂組成物が架橋硬化した表面保護層5がこの順に積層されたものである。低艶絵柄インキ層3は部分的に存在し、その直上部及びその近傍における表面保護層に低光沢領域4が形成される。表面保護層5側から本発明の化粧材を見ると、低光沢領域4は視覚的に凹部として認識され、その他の領域は視覚的に凸部として認識されるため、全体として、この低光沢領域4によって視覚的に凹凸模様として認識される。なお、低光沢領域4は図中で点の集合により表現されている。

また、表面保護層5の最表面における、低光沢領域4の上部は、低艶絵柄インキ層3の形成に伴って隆起し、凸形状9を有してもよい。表面保護層5の表面がこのように凸形状を有することによって、この部分で光が散乱されるため表面積が増加し、かつ低艶が認識できる視野角も広がるため、上記低光沢領域4の効果と協調してさらに視覚的な凹凸感が強調される。なお、該凸形状の高さについては、本発明の効果を奏する範囲で特に限定されないが、通常2～3μmの範囲である。

[0015] 次に、図2に示す例では、基材2上に低艶絵柄インキ層3が積層され、その上に電離放射線硬化性樹脂組成物が架橋硬化した表面保護層5が積層されたものである。図1で示したのと同様に、低艶絵柄インキ層3の直上部及びその近傍における表面保護層は低光沢領域4を形成する。表面保護層5側から本発明の化粧材を見ると、部分的に存在する低光沢領域4は視覚的に凹部として認識され、全体として凹凸模様が認識されるものである。

表面保護層5中に形成される低光沢領域4の広がりの程度については、本発明の効果を奏する範囲内であれば特に限定されず、図1及び図2に示す如く、低艶絵柄インキ層3の表面から表面保護層5の厚み方向の途中で留まっていてもよく、また図3に示すように表面保護層5の最表面に達するものであってもよい。さらには図3に示すように表面保護層5の最表面に凸形状を形成してもよい。

[0016] 以下、図1～9を用いて、基材、各層の構成について詳細に説明する。

本発明で用いられる基材2としては、通常化粧材として用いられるものであれば、特

に限定されず、各種の紙類、プラスチックフィルム、プラスチックシート、金属箔、金属シート、金属板、木材などの木質系の板、窯業系素材等を用途に応じて適宜選択することができる。これらの材料はそれぞれ単独で使用してもよいが、紙同士の複合体や紙とプラスチックフィルムの複合体等、任意の組み合わせによる積層体であってもよい。

これらの基材、特にプラスチックフィルムやプラスチックシートを基材として用いる場合には、その上に設けられる層との密着性を向上させるために、所望により、片面または両面に酸化法や凹凸化法などの物理的または化学的表面処理を施すことができる。

上記酸化法としては、例えばコロナ放電処理、クロム酸化処理、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線処理法などが挙げられ、凹凸化法としては、例えばサンドblast法、溶剤処理法などが挙げられる。これらの表面処理は、基材の種類に応じて適宜選択されるが、一般にはコロナ放電処理法が効果及び操作性などの面から好ましく用いられる。

また、該基材は基材と各層との層間密着性の強化等のために、プライマー層を形成する等の処理を施してもよいし、色彩を整えるための塗装や、デザイン的な観点での模様があらかじめ形成されていてもよい。

[0017] 基材として用いられる各種の紙類としては、薄葉紙、クラフト紙、チタン紙などが使用できる。これらの紙基材は、紙基材の纖維間ないしは他層と紙基材との層間強度を強化したり、ケバ立ち防止のため、これら紙基材に、更に、アクリル樹脂、スチレンブタジエンゴム、メラミン樹脂、ウレタン樹脂等の樹脂を添加(抄造後樹脂含浸、又は抄造時に内填)させたものでもよい。例えば、紙間強化紙、樹脂含浸紙等である。

これらの他、リンター紙、板紙、石膏ボード用原紙、又は紙の表面に塩化ビニル樹脂層を設けたビニル壁紙原反等、建材分野で使われることの多い各種紙が挙げられる。さらには、事務分野や通常の印刷、包装などに用いられるコート紙、アート紙、硫酸紙、グラシン紙、ペーチメント紙、パラフィン紙、又は和紙等を用いることもできる。また、これらの紙とは区別されるが、紙に似た外観と性状を持つ各種纖維の織布や不織布も基材として使用することができる。各種纖維としてはガラス纖維、石綿纖維、

チタン酸カリウム纖維、アルミナ纖維、シリカ纖維、若しくは炭素纖維等の無機質纖維、又はポリエステル纖維、アクリル纖維、若しくはビニロン纖維などの合成樹脂纖維が挙げられる。

[0018] プラスチックフィルム又はプラスチックシートとしては、各種の合成樹脂からなるものが挙げられる。合成樹脂としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、オレフィン系熱可塑性エラストマー等のポリオレフィン樹脂；ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合樹脂等のビニル系樹脂；ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート-イソフタレート共重合樹脂、ポリエステル系熱可塑性エラストマー等のポリエステル樹脂；ポリ(メタ)アクリル酸メチル樹脂、ポリ(メタ)アクリル酸エチル樹脂、ポリ(メタ)アクリル酸ブチル樹脂等のアクリル樹脂；ナイロン6又はナイロン66等で代表されるポリアミド樹脂；三酢酸セルロース樹脂、セロファン等のセルロース系樹脂；ポリスチレン樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリアリレート樹脂；又はポリイミド樹脂等が挙げられる。

[0019] 金属箔、金属シート、又は金属板としては、例えばアルミニウム、鉄、ステンレス鋼、又は銅等からなるものを用いることができ、またこれらの金属をめっき等によって施したものを使用することもできる。各種の木質系の板としては、木材の単板、合板、集成材、パーチクルボード、又はMDF(中密度纖維板)等の木質纖維板が挙げられる。窯業系素材としては、石膏板、珪酸カルシウム板、木片セメント板などの窯業系建材、陶磁器、ガラス、磁磚、焼成タイル等が例示される。これらの他、纖維強化プラスチック(FRP)の板、ペーパーハニカムの両面に鉄板を貼ったもの、2枚のアルミニウム板でポリエチレン樹脂を挟んだもの等、各種の素材の複合体も基材として使用できる。

[0020] 基材2の厚さについては特に制限はないが、プラスチックを素材とするシートを用いる場合には、厚さは、通常20～150 $\mu\text{m}$ 程度、好ましくは30～100 $\mu\text{m}$ の範囲であり、紙基材を用いる場合には、坪量は、通常20～150g/ $\text{m}^2$ 程度、好ましくは30～100g/ $\text{m}^2$ の範囲である。

[0021] 図1に示される全面にわたって被覆される一様均一な着色層6は、本発明の化粧材の意匠性を高める目的で所望により設けられる、隠蔽層、あるいは全面ベタ層とも称されるものである。着色層6は基材2上の表面の色を整えることで、基材2自身が着色していたり、色ムラがあるときに形成して、基材2の表面に意図した色彩を与えるものである。通常不透明色で形成することが多いが、着色透明色で形成し、下地が持っている模様を活かす場合もある。基材2が白色であることを活かす場合や、基材2自身が適切に着色されている場合には着色層6の形成を行う必要はない。

着色層の形成に用いられるインキとしては、バインダーに顔料、染料などの着色剤、体质顔料、溶剤、安定剤、可塑剤、触媒、硬化剤などを適宜混合したものが使用される。該バインダーとしては特に制限はなく、例えば、ポリウレタン系樹脂、塩化ビニル／酢酸ビニル系共重合体樹脂、塩化ビニル／酢酸ビニル／アクリル系共重合体樹脂、塩素化ポリプロピレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ブチラール系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ニトロセルロース系樹脂、酢酸セルロース系樹脂などの中から任意のものが、1種単独で又は2種以上を混合して用いられる。

着色剤としては、カーボンブラック(墨)、鉄黒、チタン白、アンチモン白、黄鉛、チタン黄、弁柄、カドミウム赤、群青、コバルトブルー等の無機顔料、キナクリドンレッド、イソインドリノンイエロー、フタロシアニンブルー等の有機顔料又は染料、アルミニウム、真鍮等の鱗片状箔片からなる金属顔料、二酸化チタン被覆雲母、塩基性炭酸鉛等の鱗片状箔片からなる真珠光沢(パール)顔料等が用いられる。

この着色層6は厚さ1ー20  $\mu$  m程度の、いわゆるベタ印刷層が好適に用いられる。

[0022] 図1に示される絵柄層7は基材2に装飾性を与えるものであり、種々の模様をインキと印刷機を使用して印刷することにより形成される。模様としては、木目模様、大理石模様(例えばトラバーチン大理石模様)等の岩石の表面を模した石目模様、布目や布状の模様を模した布地模様、タイル貼模様、煉瓦積模様等があり、これらを複合した寄木、パッチワーク等の模様もある。これらの模様は通常の黄色、赤色、青色、および黒色のプロセスカラーによる多色印刷によって形成される他、模様を構成する個々の色の版を用意して行う特色による多色印刷等によっても形成される。

絵柄層7に用いる絵柄インキとしては、着色層6に用いるインキと同様のものを用いることができる。なお、本発明の化粧材においては、後に詳述する低艶絵柄インキ層3及び低光沢領域4により、化粧を施すことができるので、絵柄層7は必須の構成要素ではない。

[0023] 図1に示される浸透防止層8は、所望により設けられる層であって、後述する低艶絵柄インキ層3を構成する低艶絵柄インキ及び表面保護層5を構成する電離放射線硬化性樹脂が、基材2中に浸透することを抑制する機能を持つものであり、基材2が紙や不織布などの浸透性基材である場合に特に効果を発揮する。従って、浸透防止層8は基材2と低艶絵柄インキ層3の間に位置すればよく、例えば、基材2と着色層6の間、着色層6と絵柄層7の間又は図1に示されるように絵柄層7と低艶絵柄インキ層3の間に設けられる。通常は、表面保護層5を構成する電離放射線硬化性樹脂と密着性がある、硬化性樹脂が架橋硬化した一様均一な層を、図1に示すように絵柄層7と低艶絵柄インキ層3の間に設ける。このことにより、基材2上に着色層6、絵柄層7等がある場合には、これらの表面をならし、これらと低艶絵柄インキ層3及び表面保護層5との接着性を高める機能をも併せて果たすものである。

[0024] 本発明の化粧材における低艶絵柄インキ層3は、図4に示すように基材2に直接積層されるか、または図5に示すように、必要に応じて設けられた着色層6、絵柄層7、浸透防止層8等の上に積層されるもので、模様の艶差を生じさせる層である。

本発明における艶差発生の機構については、十分解明されるには至っていないが、各種実験と観察、測定の結果から、低艶絵柄インキ層3の表面に表面保護層5を形成するための電離放射線硬化性樹脂の未硬化物を塗工した際に、各材料の組合せ、塗工条件の適当な選択によって、低艶絵柄インキ層3の樹脂成分と表面保護層が、一部溶出、分散、混合等の相互作用を発現することによるものと推測される。この際、低艶絵柄インキ層3のインキと電離放射線硬化性樹脂の未硬化物におけるそれぞれの樹脂成分は、短時間には完全相溶状態にならずに懸濁状態となって、低艶絵柄インキ層3の直上部及びその近傍に存在し、該懸濁状態となった部分が光を散乱して低光沢領域をなすものと考えられる。この懸濁状態を有したまま、表面保護層を架橋硬化せしめることにより、かかる状態が固定されると、図1ー図3に示すように、表

面保護層中に低光沢領域4が部分的に形成され、目の錯覚により、その部分が凹部であるかの如く認知されるものと推測される。

[0025] 低艶絵柄インキ層3を形成する低艶絵柄インキは表面保護層5を形成する電離放射線硬化性樹脂組成物との間で溶出、分散、混合等の相互作用を発現し得る性質を有するものであり、該電離放射線硬化性樹脂組成物(未硬化物)との関連で適宜選定されるものである。具体的には、バインダー樹脂として非架橋性樹脂を有するインキであることが好ましく、例えは熱可塑性(非架橋型)ウレタン樹脂などが好適である。ここで、表面保護層5を形成する電離放射線硬化性樹脂組成物との相互作用をより強いものとし、さらなる模様の艶差を得るとの観点から、ウレタン樹脂の含有量は50質量%以上であることがさらに好ましい。

上記ウレタン樹脂としては、非架橋型のもの、すなわち、3次元架橋して網目状の立体的分子構造を持ったものではなく、線状の分子構造を持った熱可塑性樹脂となつたものを選択することが好ましい。このような非架橋型のウレタン樹脂としては、ポリオール成分として、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等のポリオールとイソシアネート成分として、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート等の脂肪族ないしは脂環式イソシアネート等のイソシアネートとを反応させてなるウレタン樹脂が挙げられる。通常ポリオール1分子中の水酸基数及びイソシアネート1分子中のイソシアネート基はそれぞれ平均2である。またウレタン樹脂の平均分子量は10,000～50,000程度であり、ガラス転移温度( $T_g$ )は-70～-40°C程度のものが低光沢領域発現のために好ましい。

[0026] また、必要に応じて、低光沢領域の発現の程度、低艶領域とその周囲との艶差のコントラストを調整するため、飽和又は不飽和のポリエステル樹脂、アクリル樹脂、又は塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体などを混合することができる。これらのうち、ポリエステル樹脂が好ましく、特に不飽和ポリエステル樹脂が好ましい。不飽和ポリエステル樹脂の添加量は、低艶絵柄インキのバインダー全量に対して、10～50質量%の範囲であることが好ましい。この範囲内であると低光沢領域発現の十分な増強効果

が得られる。不飽和ポリエステル樹脂としては、不飽和ジカルボン酸とグリコールとの反応物であれば特に限定されず、不飽和ジカルボン酸としては、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が挙げられ、グリコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール等が挙げられる。

[0027] 低艶絵柄インキ層3を形成する低艶絵柄インキは着色層6や絵柄層7で用いるインキ組成物と同様に、着色剤を有し、それ自体でも絵柄模様を与えることができるが、図1に示すような着色層6や絵柄層7を有する場合には、既に基材2に対して色彩や模様を与えてるので、低艶絵柄インキ層3を形成するための低艶絵柄インキ組成物には、必ずしも着色剤を添加して着色する必要はない。すなわち、絵柄層7を有する場合には、絵柄層7が表現しようとする模様のうち、艶を消して、視覚的に凹部を表現したい部分と低艶絵柄インキ層3を同調させることによって艶差による視覚的凹部を有する模様が得られる。例えば、絵柄層7によって木目模様を表現しようとする場合には、木目の導管部分に低艶絵柄インキ層3のインキ部分を同調させることにより、艶差により導管部分が視覚的に凹部となった模様が得られる。あるいは絵柄層7によって、タイル貼模様を表現しようとする場合には、タイル貼の目地溝部分に低艶絵柄インキ層3のインキ部分を同調させることにより、艶差によって、目地溝部分が視覚的に凹部となった模様が得られる。

[0028] また、低艶絵柄インキ層3を形成するための低艶絵柄インキ組成物中に体質顔料を含有することが好ましい。体質顔料を含有することによって、低艶絵柄インキ組成物にチキン性を付与することができ、版を用いて低艶絵柄インキ層3を印刷する際に、低艶絵柄インキ組成物の形状が維持される。このことにより、凸部から凹部に移行する端部における凹凸の鮮映性(シャープネス)を強調することができ、メリハリのある意匠表現が可能となる。

本発明で用いる体質顔料としては特に限定されず、例えばシリカ、タルク、クレー、硫酸バリウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等から適宜選択される。これらのうち吸油度、粒径、細孔容積等の材料設計の自由度が高く、意匠性、白さ、インキとしての塗工安定性に優れた材料であるシリカが好ましく、特に微粉末のシリカが好ましい。シリカの粒径としては、0.1—5  $\mu$ mの範囲が好

ましい。0.1  $\mu$  m以上であるとインキに添加した際にインキのチキン性が極端に高くならず、またインキの粘性が上がりすぎず印刷のコントロールがしやすい。また、導管模様部分の艶消しを表現しようとした場合、導管模様部分のインキの塗布厚みが通常5  $\mu$  m以下であり、シリカの粒径が塗布厚みよりも小さければ粒子の頭だしが比較的抑えられ目立たないことから、視覚的な違和感がおこりにくい。

これらの体質顔料の低艶絵柄インキ組成物における含有量は、5～15質量%の範囲であることが好ましい。5質量%以上であると低艶絵柄インキ組成物に十分なチキン性を付与することができ、15質量%以下であると低艶を付与する効果の低下が全く見られず好ましい。

[0029] 低艶絵柄インキ層3を形成する低艶絵柄インキの塗布量については、1～30g/m<sup>2</sup>の範囲であることが好ましい。1g/m<sup>2</sup>以上であると、上述した低艶絵柄インキと電離放射線硬化性樹脂組成物との相互作用が起こり、低光沢領域が十分得られるため、化粧材表面の十分な艶差が得られる。一方30g/m<sup>2</sup>以下であると、低艶絵柄インキの印刷に際して機械的制約がなく、また経済的にも有利である。以上の観点から、低艶絵柄インキの塗布量はさらに2～20g/m<sup>2</sup>の範囲であることが好ましく、特に5～10g/m<sup>2</sup>の範囲であることが好ましい。

[0030] また、低艶絵柄インキ組成物の塗布量を変化させることにより、低艶絵柄インキ層3を構成するインキの厚みを均一でないものとすることができる、これによって視覚的に認識される凹部の程度が、段階的あるいは連続的に変化し、結果として化粧材の模様を段階的に艶差が変化する階調模様または連続的に艶差が変化する連続模様とすることができる。

これは、低艶絵柄インキ層3の塗布量が相対的に、より多くなるにしたがって、低艶絵柄インキ層3と表面保護層5との間の相互作用が相対的に増加して、懸濁状態の程度がより高く、低光沢領域4の光沢がより低くなるためと考えられる。

図6～9を用いて以下詳細に説明する。図6においては、低艶絵柄層3を構成するインキ3-a、3-b及び3-cの厚みを異なるようにしている。すなわち、膜厚は相対的に3-a、3-b、3-cの順に段階的に薄くなる。こうすることによって、低光沢領域4によって得られる視覚的な凹凸模様の視覚的に凹の部分4-a、4-b及び4-cを、段階的

に変化させることができ、4-c、4-b、4-aの順に段階的に凹部が深く見える。これは、低艶絵柄インキ層3を構成するインキの厚みが均一ではなく、3-a、3-b、3-cの順に、該インキの厚みが減少するように塗布されているため、インキの厚みの大きい部分はより艶が低く見え、インキの厚みの小さい部分は相対的に艶が高く見えるため、3-a、3-b、3-cの順に階調的に艶が変化して見えると考えられる。こうしたインキの厚みを、さらに細かく変化させることによって、艶が連続的に変化しているように見せることもできる。

こうした構造を有する化粧材により一層多彩な質感を付与することが可能となる。低艶絵柄層3を構成するインキの厚みを変化させる方法は、通常、インキの塗工量を変化させることで容易に行うことができ、インキの塗工量を連続的に変化させることによって、上記段階的な変化を連続的に無段階で変化させることもできる。

[0031] 次に、図7に示す例では、基材2上に低艶絵柄インキ層3が、基材表面と平行な面内において、連続的に厚みが変化するように(中央部が厚く、側部に向かうほど薄くなるように)積層され、その上に電離放射線硬化性樹脂組成物が架橋硬化した表面保護層5が積層されたものである。図6で示したのと同様に、低艶絵柄インキ層の直上部及びその近傍における表面保護層は低光沢領域を形成する。図7の例においては、低艶絵柄インキ層の膜厚が、3-c、3-b、3-aの順に厚くなるのに対応して、低光沢領域4-c、4-b、4-aの順に光沢が連続的に低下する。その結果この順番に、視覚的な凹部の深さが連続的に深くなるように見える。表面保護層5側から本発明の化粧材を見ると、低光沢領域は視覚的に凹部として認識され、また、その他の領域は視覚的に凸部と認識されて、全体として凹凸模様が認識されるものである。

表面保護層5中に形成される低光沢領域4の広がりの程度については、本発明の効果を奏する範囲内であれば特に限定されず、図6に示す如く、低艶絵柄インキ層3の表面から表面保護層5の厚み方向の途中で留まっていてもよく、また図7及び図8に示すように表面保護層5の最表面に達するものであってもよい。さらには図8に示すように表面保護層5の最表面に凸形状を形成していくてもよい。

[0032] 次に、表面保護層5は上述のように電離放射線硬化性樹脂組成物が架橋硬化したもので構成される。ここで、電離放射線硬化性樹脂組成物とは、電磁波または荷電

粒子線の中で分子を架橋、重合させ得るエネルギー量子を有するもの、すなわち、紫外線または電子線などを照射することにより、架橋、硬化する樹脂組成物を指す。具体的には、従来電離放射線硬化性樹脂組成物として慣用されている重合性モノマー及び重合性オリゴマーないしはプレポリマーの中から適宜選択して用いることができる。

代表的には、重合性モノマーとして、分子中にラジカル重合性不飽和基を持つ(メタ)アクリレート単量体が好適であり、(メタ)アクリレート単量体を含むことによって、上述の低艶絵柄インキとの相互作用が生じ、模様の艶差を好適に形成するものである。低艶絵柄インキとの相互作用をより強いものとし、さらなる模様の艶差を得るとの観点から、(メタ)アクリレート単量体の含有量は50質量%以上であることがさらに好ましく、特には電離放射線硬化性樹脂組成物が(メタ)アクリレート単量体のみからなることが好ましい。

[0033] (メタ)アクリレート単量体としては、多官能性(メタ)アクリレートが好ましい。なお、ここで「(メタ)アクリレート」とは「アクリレート又はメタクリレート」を意味する。多官能性(メタ)アクリレートとしては、分子内にエチレン性不飽和結合を2個以上有する(メタ)アクリレートであればよく、特に制限はない。具体的にはエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジシクロペンテニルジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸ジ(メタ)アクリレート、アリル化シクロヘキシルジ(メタ)アクリレート、インシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシエチル)インシアヌレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、

エチレンオキシド変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの多官能性(メタ)アクリレートは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0034] 本発明においては、前記多官能性(メタ)アクリレートとともに、その粘度を低下させるなどの目的で、単官能性(メタ)アクリレートを、本発明の目的を損なわない範囲で適宜併用することができる。単官能性(メタ)アクリレートとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの単官能性(メタ)アクリレートは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0035] 次に、重合性オリゴマーとしては、分子中にラジカル重合性不飽和基を持つオリゴマー、例えばエポキシ(メタ)アクリレート系、ウレタン(メタ)アクリレート系、ポリエステル(メタ)アクリレート系、ポリエーテル(メタ)アクリレート系のオリゴマーなどが挙げられる。ここで、エポキシ(メタ)アクリレート系オリゴマーは、例えば、比較的低分子量のビスフェノール型エポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂のオキシラン環に、(メタ)アクリル酸を反応しエステル化することにより得ることができる。また、このエポキシ(メタ)アクリレート系オリゴマーを部分的に二塩基性カルボン酸無水物で変性したカルボキシル変性型のエポキシ(メタ)アクリレートオリゴマーも用いることができる。ウレタン(メタ)アクリレート系オリゴマーは、例えば、ポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールとポリイソシアネートの反応によって得られるポリウレタンオリゴマーを、(メタ)アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。ポリエステル(メタ)アクリレート系オリゴマーとしては、例えば多価カルボン酸と多価アルコールの縮合によって得られる両末端に水酸基を有するポリエステルオリゴマーの水酸基を(メタ)アクリル酸でエステル化することにより、あるいは、多価カルボン酸にアルキレンオキシドを付加して得られるオリゴマーの末端の水酸基を(メタ)アクリル酸でエステル化することに

より得ることができる。ポリエーテル(メタ)アクリレート系オリゴマーは、ポリエーテルポリオールの水酸基を(メタ)アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。

[0036] さらに、重合性オリゴマーとしては、他にポリブタジエンオリゴマーの側鎖に(メタ)アクリレート基をもつ疎水性の高いポリブタジエン(メタ)アクリレート系オリゴマー、主鎖にポリシロキサン結合をもつシリコーン(メタ)アクリレート系オリゴマー、小さな分子内に多くの反応性基をもつアミノプラスチック樹脂を変性したアミノプラスチック樹脂(メタ)アクリレート系オリゴマー、あるいはノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、脂肪族ビニルエーテル、芳香族ビニルエーテル等の分子中にカチオン重合性官能基を有するオリゴマーなどがある。

本発明においては、上述のように低艶絵柄インキ層3を構成する低艶絵柄インキと表面保護層5を構成する電離放射線硬化性樹脂組成物の相互作用が重要であり、この観点から適当なインキと電離放射線硬化性樹脂組成物が選定されるが、電離放射線硬化性樹脂組成物としては、多官能性(メタ)アクリレートモノマーを含有することが好ましい。

[0037] また、表面保護層5に用いる電離放射線硬化性樹脂が、エチレンオキサイド変性重合性化合物を含有し、かつ表面保護層が焼成カオリン粒子を含有することが好ましい。この表面保護層の電離放射線硬化性樹脂にエチレンオキサイド変性重合性化合物を含有する樹脂を用いることで耐油性が向上し、かつ表面保護層中に焼成カオリン粒子を含有させることで耐マーリング性が向上する。すなわち、耐油性については、表面保護層にエチレンオキサイド変性重合性化合物を含有した電離放射線硬化性樹脂を採用することで、当該化合物のエチレンオキサイド部分が親水性であるために、表面保護層の油との親和性を低下させることができる。その結果、表面保護層上に付着した食用油等の油が、表面保護層中に浸透するのを抑制し、表面保護層自身によって耐油性が向上した化粧材とすることができる。

[0038] エチレンオキサイド変性重合性化合物は、電離放射線で重合反応し得る化合物であって、かつエチレンオキサイド変性部分を有する化合物であり、このようなエチレンオキサイド変性重合性化合物としては、用途に応じたものを適宜使用すればよい。エチレンオキサイド変性重合化合物の具体例としては、例えばトリメチロールプロパンエ

チレンオキサイド変性トリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAエチレンオキサイド変性ジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

また、エチレンオキサイド変性部分におけるエチレンオキサイド繰返し単位の連鎖数n(1分子当りの数)が増す程、耐油性は増加するが、その反面、親水性増加により、耐水性及び水性インキ等水性汚染物に対する耐汚染物性が低下する。そのため、n数は適宜調整すればよい。例えばnは2ー20、より好ましくは4ー15とする。なお、エチレンオキサイド変性重合化合物としては、2官能、3官能、あるいはその他の官能数、例えば4官能以上の化合物であってもよい。これらは、表面保護層として要求される皮膜硬度等を適宜勘案して決めればよい。

[0039] 表面保護層5に用いる電離放射線硬化性樹脂として、電離放射線で重合反応し得る樹脂分全量を、エチレンオキサイド変性重合化合物で構成してもよいが、耐油性以外のその他の物性、例えば表面の水性インキ等に対する耐汚染性との兼ね合いで、適宜、その他の電離放射線で重合し得る重合性化合物を併用してもよい。具体的にはエチレンオキサイド変性重合性化合物のみでは、表面保護層の親水性が増すために耐油性は上がるが、その反面、水性物質に対する親和性が増し、水性インキ等の水性汚染物質に対する耐汚染性が低下することがある。この様な場合には、親水性ではない重合性化合物、例えば、エチレンオキサイド非変性アクリレートモノマー及び／又はプレポリマー(通常のアクリレートモノマー及び／又はプレポリマー)を配合するとよい。耐油性と水性汚染物質に対する耐汚染性とを両立させる場合には、該配合比は、(エチレンオキサイド変性重合化合物)／(エチレンオキサイド非変性重合化合物)=3／7ー5／5(質量比)の範囲が好ましい。また、プロピレンオキサイドも、エチレンオキサイドと同類のアルキレンオキサイド化合物であるが、エチレンオキサイド変性化合物の代わりにプロピレンオキサイド変性化合物を使用すると、エーテル結合の相対的比率が少なくなる分、親水性の増加傾向は少なく、良好な耐油性は得られない。

[0040] 電離放射線硬化性樹脂組成物として紫外線硬化性樹脂組成物を用いる場合には、光重合用開始剤を樹脂組成物100質量部に対して、0.1ー5質量部程度添加することが望ましい。光重合用開始剤としては、従来慣用されているものから適宜選択

することができ、特に限定されず、例えば、分子中にラジカル重合性不飽和基を有する重合性モノマーや重合性オリゴマーに対しては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アセトフェノン、ジメチルアミノアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-プロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-2(ヒドロキシ-2-ブロピル)ケトン、ベンゾフェノン、p-フェニルベンゾフェノン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、ジクロロベンゾフェノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、2-アミノアントラキノン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、ベンジルジメチルケタール、アセトフェノンジメチルケタールなどが挙げられる。

また、分子中にカチオン重合性官能基を有する重合性オリゴマー等に対しては、芳香族スルホニウム塩、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、メタロセン化合物、ベンゾインスルホン酸エステル等が挙げられる。

また、光増感剤としては、例えばp-ジメチル安息香酸エステル、第三級アミン類、チオール系増感剤などを用いることができる。

本発明においては、電離放射線硬化性樹脂組成物として電子線硬化性樹脂組成物を用いることが好ましい。電子線硬化性樹脂組成物は無溶剤化が可能であって、環境や健康の観点からより好ましく、また光重合用開始剤を必要とせず、安定な硬化特性が得られるからである。

[0041] 本発明の化粧材は、電離放射線硬化性樹脂組成物にさらに微粒子が配合されることが好ましい。この微粒子としては、平均粒径が、前記低艶絵柄インキ層3の直上部に位置する表面保護層5の最大厚さのプラス側近傍値であるものが用いられる。微粒子が配合された本発明の化粧材について、図9を用いて詳細に説明する。図9に示す化粧材は、電離放射線硬化性樹脂組成物に微粒子を配合したものである。

表面保護層に配合された微粒子10(10-a, 10-b)は、その平均粒径 $d_A$ が、低艶絵柄インキ層3の直上部に位置する表面保護層5の最大厚さ $t_M$ のプラス側近傍値、すなわち $d_A$ が $t_M$ よりも若干大きく、低艶絵柄インキ層3の直上部に位置する表面保護層5の表面から、該微粒子10-aの頭出しが起こる。この頭出しが起った部分は凸形状を形成するために、光の散乱が生じる。これと同時に、表面保護層5の内部では、低艶絵柄インキ層3における低艶絵柄インキと、表面保護層5を構成する電離放射線硬化性樹脂組成物との相互作用によって、低艶絵柄インキ層3の直上部及びその近傍部に視覚的に凹部として認識される低光沢領域4が形成される。

一方、低艶絵柄インキ層3の直上部ではない部分に位置する微粒子10-bは、頭出しをすることがなく、微粒子10-aのような光の散乱効果を示さない。

従って、この表面保護層5中の低光沢領域4と、該表面保護層5の表面における微粒子の頭出しによる光の散乱との相乗効果により、さらには、前記した低艶絵柄インキ層3の形成に伴い形成される凸形状の効果により、視覚的な凹凸感はさらに強調される。

なお、低艶絵柄インキ層3の直上部に位置する表面保護層5の最大厚さ $t_M$ とは、上記低艶絵柄インキ層3の形成に伴う凸形状が形成されない場合には、表面保護層5の厚さであり、該凸形状が形成される場合には、その部分を含んだ厚さである。

[0042] 前記微粒子は、粒度分布が単分散に近いほど、その使用量の設定が容易であると共に、少ない使用量で前記効果が良好に発揮されるので好ましい。

本発明においては、当該微粒子の粒度分布の変動係数CV値[(粒径の標準偏差／平均粒径)×100]は、30%以下であることが好ましい。前記CV値が30%以下であれば、当該微粒子は、実用的な粒度分布を有し、かつ適度の使用量で前記効果を十分に発揮することができる。このCV値は、より好ましくは20%以下、さらに好ましくは15%以下である。

[0043] さらに、当該微粒子の平均粒径を $d_A$ 、低艶絵柄インキ層の直上部に位置する表面保護層の最大厚さを $t_M$ 、低艶絵柄インキ層が存在しない領域の表面保護層の厚さを $t_G$ とした場合、式(I)

$$1.05 \times t_M \leq d_A \leq t_G \quad \cdots (I)$$

の関係を満たすことが好ましい。当該微粒子の平均粒径 $d_A$ が、 $1.05 \times t_M$ 以上であれば、低艶絵柄インキ層に当該微粒子の沈み込みが生じたとしても、該低艶絵柄インキ層の直上部に位置する表面保護層の表面に当該微粒子の頭出しが生じ、前記効果が十分に発揮される。また、該 $d_A$ が $t_G$ 以下であれば、低艶絵柄インキ層が存在しない領域における表面保護層において、当該微粒子の頭出しが抑制される。

当該微粒子の形状については特に制限はなく、球状、楕円体状、多面体状などの微粒子を用いることができるが、球状微粒子が好ましい。なお、本発明においては、球状以外の形状の微粒子の粒径は、外接球の直径で示される値とする。

[0044] 表面保護層中の当該微粒子の含有量は、当該微粒子の平均粒径や粒度分布の変動係数CV値などにもよるが、通常2～20質量%の範囲で選定される。この含有量が2質量%以上であれば、当該微粒子を含有させた効果が発揮され、また20質量%以下であれば、化粧材表面に形成された模様の視認性が良好である。当該微粒子の好ましい含有量は4～16質量%であり、さらに好ましくは4～13質量%である。

[0045] 当該微粒子は、無機微粒子及び有機微粒子のいずれであってもよいが、化粧材表面に形成された模様の視認性の点から、透明性を有するものが好ましい。当該微粒子の例としては、無機粒子として、シリカ、アルミナ、アルミノシリケート、カオリナイト、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、ガラスなどの粒子を挙げることができ、有機微粒子として、アクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ウレタン系樹脂、尿素系樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ベンゾグアナミンーメラミンーホルムアルデヒド縮合物などの粒子を挙げることができる。

これらの微粒子は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよいが、透明性および本発明の効果の点から、シリカ粒子が好適である。

[0046] また本発明における電離放射線硬化性樹脂組成物には、得られる硬化樹脂層の所望物性に応じて、各種添加剤を配合することができる。この添加剤としては、例えば耐候性改善剤、耐摩耗性向上剤、重合禁止剤、架橋剤、赤外線吸収剤、帯電防止剤、接着性向上剤、レベリング剤、チクソ性付与剤、カップリング剤、可塑剤、消泡剤、充填剤、溶剤、着色剤などが挙げられる。

ここで、耐候性改善剤としては、紫外線吸収剤や光安定剤を用いることができる。

紫外線吸収剤は、無機系、有機系のいずれでもよく、無機系紫外線吸収剤としては、平均粒径が5～120nm程度の二酸化チタン、酸化セリウム、酸化亜鉛などを好ましく用いることができる。また、有機系紫外線吸収剤としては、例えばベンゾトリアゾール系、具体的には、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、ポリエチレングリコールの3-[3-(ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオン酸エステルなどが挙げられる。一方、光安定剤としては、例えばヒンダードアミン系、具体的には2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2'-n-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレートなどが挙げられる。また、紫外線吸収剤や光安定剤として、分子内に(メタ)アクリロイル基などの重合性基を有する反応性の紫外線吸収剤や光安定剤を用いることもできる。

[0047] 耐摩耗性向上剤としては、例えば無機物では $\alpha$ -アルミナ、シリカ、カオリナイト、酸化鉄、ダイヤモンド、炭化ケイ素等の球状粒子が挙げられる。粒子形状は、球、楕円体、多面体、鱗片形等が挙げられ、特に制限はないが、球状が好ましい。有機物では架橋アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂等の合成樹脂ビーズが挙げられる。粒径は、通常膜厚の30～200%程度とする。これらの中でも球状の $\alpha$ -アルミナは、硬度が高く、耐摩耗性の向上に対する効果が大きいこと、また、球状の粒子を比較的得やすい点で特に好ましいものである。

重合禁止剤としては、例えばハイドロキノン、p-ベンゾキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、t-ブチルカテコールなどが、架橋剤としては、例えばポリイソシアネート化合物、エポキシ化合物、金属キレート化合物、アジリジン化合物、オキサゾリン化合物などが用いられる。

充填剤としては、例えば硫酸バリウム、タルク、クレー、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウムなどが用いられる。

着色剤としては、例えばキナクリドンレッド、イソインドリノンイエロー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、酸化チタン、カーボンブラックなどの公知の着色用

顔料などが用いられる。

赤外線吸収剤としては、例えば、ジチオール系金属錯体、フタロシアニン系化合物、ジインモニウム化合物等が用いられる。

[0048] 本発明においては、前記の電離放射線硬化成分である重合性モノマーや重合性オリゴマー及び各種添加剤を、それぞれ所定の割合で均質に混合し、電離放射線硬化性樹脂組成物からなる塗工液を調製する。この塗工液の粘度は、後述の塗工方式により、基材の表面に未硬化樹脂層を形成し得る粘度であればよく、特に制限はない。

本発明においては、このようにして調製された塗工液を、基材の表面に、硬化後の厚さが1ー20  $\mu$  mになるように、グラビアコート、バーコート、ロールコート、リバースロールコート、コンマコートなどの公知の方式、好ましくはグラビアコートにより塗工し、未硬化樹脂層を形成させる。硬化後の厚さが1  $\mu$  m以上であると所望の機能を有する硬化樹脂層が得られる。硬化後の表面保護層の厚さは、好ましくは2ー20  $\mu$  m程度である。

[0049] 本発明においては、このようにして形成された未硬化樹脂層に、電子線、紫外線等の電離放射線を照射して該未硬化樹脂層を硬化させる。ここで、電離放射線として電子線を用いる場合、その加速電圧については、用いる樹脂や層の厚みに応じて適宜選定し得るが、通常加速電圧70ー300kV程度で未硬化樹脂層を硬化させることが好ましい。

なお、電子線の照射においては、加速電圧が高いほど透過能力が増加するため、基材として電子線により劣化する基材を使用する場合には、電子線の透過深さと樹脂層の厚みが実質的に等しくなるように、加速電圧を選定することにより、基材への余分の電子線の照射を抑制することができ、過剰電子線による基材の劣化を最小限にとどめることができる。

また、照射線量は、樹脂層の架橋密度が飽和する量が好ましく、通常5ー300kGy (0.5ー30Mrad)、好ましくは10ー50kGy (1ー5Mrad)の範囲で選定される。

さらに、電子線源としては、特に制限はなく、例えばコックロフトワルトン型、バンデグラフト型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、あるいは直線型、ダイナミotron型、高

周波型などの各種電子線加速器を用いることができる。

電離放射線として紫外線を用いる場合には、波長190～380nmの紫外線を含むものを放射する。紫外線源としては特に制限はなく、例えば高圧水銀燈、低圧水銀燈、メタルハライドランプ、カーボンアーク燈等が用いられる。

このようにして、形成された硬化樹脂層には、各種の添加剤を添加して各種の機能、例えば、高硬度で耐擦傷性を有する、いわゆるハードコート機能、防曇コート機能、防汚コート機能、防眩コート機能、反射防止コート機能、紫外線遮蔽コート機能、赤外線遮蔽コート機能などを付与することもできる。

[0050] 本発明の化粧材は、各種基板に貼着して化粧板として使用することができる。具体的には、図10に示すように、基板12に接着剤層11を介して化粧材1を貼着するものである。

被着体となる基板は、特に限定されず、プラスチックシート、金属板、木材などの木質系の板、窯業系素材等を用途に応じて適宜選択することができる。これらの基板、特にプラスチックシートを基板として用いる場合には、化粧材との密着性を向上させるために、所望により、片面または両面に酸化法や凹凸化法などの物理的または化学的表面処理を施すことができる。

上記酸化法としては、例えばコロナ放電処理、クロム酸化処理、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線処理法などが挙げられ、凹凸化法としては、例えばサンドblast法、溶剤処理法などが挙げられる。これらの表面処理は、基板の種類に応じて適宜選択されるが、一般にはコロナ放電処理法が効果及び操作性などの面から好ましく用いられる。

[0051] プラスチックシートとしては、各種の合成樹脂からなるものが挙げられる。合成樹脂としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート-イソフタレート共重合樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリメタクリル酸エチル樹脂、ポリアクリル酸ブチル樹脂、ナイロン6又はナイロン66等で代

表されるポリアミド樹脂、三酢酸セルロース樹脂、セロファン、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、又はポリイミド樹脂等が挙げられる。

[0052] 金属板としては、例えばアルミニウム、鉄、ステンレス鋼、又は銅等からなるものを用いることができ、またこれらの金属をめつき等によって施したものを使用することもできる。

木質系の板としては、杉、檜、櫻、松、ラワン、チーク、メラピー等各種素材の突板、木材単板、木材合板、パーチクルボード、中密度繊維板(MDF)等の木質材等が挙げられる。これらは単独で、または積層して用いることもできる。なお、木質系の板には、木質板に限らず、紙粉入りのプラスチック板や、補強され強度を有する紙類も包含される。

窯業系素材としては、石膏板、珪酸カルシウム板、木片セメント板などの窯業系建材、陶磁器、ガラス、磁磚、焼成タイル、火山灰を主原料とした板等が例示される。

これらの他、繊維強化プラスチック(FRP)の板、ペーパーハニカムの両面に鉄板を貼ったもの、2枚のアルミニウム板でポリエチレン樹脂を挟んだもの等、各種の素材の複合体も基板として使用できる。

[0053] また該基板はプライマー層を形成する等の処理を施してもよいし、色彩を整えるための塗装や、デザイン的な観点での模様があらかじめ形成されていてもよい。被着体となる基板としては各種素材の平板、曲面板等の板材、或いは上記素材が単体か或いは複合された立体形状物品(成形品)が対象となる。

[0054] 化粧材に、和紙、洋紙、合成紙、不織布、織布、寒冷紗、含浸紙、合成樹脂シート等の裏打ち材を貼着して用いてもよい。裏打ち材を貼着することにより、化粧材自体の補強、化粧材の割れや破け防止、接着剤の化粧材表面への染み出し防止等の作用がなされ、不良品の発生が防止されると共に、取り扱いが容易となることとなり、生産性を向上することができる。

[0055] このようにして接着剤を介して毎葉ごとにあるいは連続して化粧材が載置された基板を、コールドプレス、ホットプレス、ロールプレス、ラミネーター、ラッピング、縁貼り機、真空プレス等の貼着装置を用いて圧縮して、化粧材を基板表面に接着し、化粧板とする。

[0056] 接着剤はスプレー、スプレッダー、バーコーター等の塗布装置を用いて塗布する。この接着剤には、酢酸ビニル樹脂系、ユリア樹脂系、メラミン樹脂系、フェノール樹脂系、イソシアネート系等の接着剤を、単独あるいは任意混合した混合型接着剤として用いられる。接着剤には、必要に応じてタルク、炭酸カルシウム、クレー、チタン白等の無機質粉末、小麦粉、木粉、プラスチック粉、着色剤、防虫剤、防カビ剤等を添加混合して用いることができる。一般に、接着剤は固形分を35～80質量%とし、塗布量50～300g/m<sup>2</sup>の範囲で基板表面に塗布される。

化粧材の基板上への貼着は、通常、本発明の化粧材の裏面に接着剤層を形成し、基板を貼着するか基板の上に接着剤を塗布し、化粧材を貼着する等の方法による。

[0057] 以上のようにして製造される化粧板は、また、該化粧板を任意切断し、表面や木口部にルーター、カッター等の切削加工機を用いて溝加工、面取加工等の任意加飾を施すことができる。そして種々の用途、例えば、壁、天井、床等の建築物の内装または外装材、窓枠、扉、手すり、幅木、廻り縁、モール等の建具の表面化粧板、キッチン、家具又は弱電、OA機器等のキャビネットの表面化粧板、車両の内装、外装等に用いることができる。

## 実施例

[0058] 次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、この例によってなんら限定されるものではない。

### (評価方法)

各実施例で得られた化粧材について、以下の方法で評価した。

#### (1) 艶の評価

グロスマーティー(村上色彩技術研究所製「GMX-203」)を用い、入射角75度の条件で、高光沢領域と低光沢領域におけるグロス値を測定した。数字が高いほど高光沢(高艶)であることを示し、数字が低いほど低光沢(低艶)であることを示す。

#### (2) 耐水性

水を入れたコップを化粧材の表面に逆さに固定し、24時間放置後コップをとる。その後、室温で24時間放置し、表面に膨れ等の変化が発生しないかを目視で観察し

た。判定基準を以下のようにして評価した。

- ◎ 全く変化がない
- △ 変化はあるものの軽微なもので実用上問題がない
- × 膨れ等の変化が明瞭である

#### (3) 経時剥離性

化粧材表面にセロファンテープ(ニチバン(株)製のセロファン粘着テープ、「セロテープ(登録商標)」2.5mm幅)を貼着させ、室温(25°C)及び50°Cで24時間放置し、その後強制的に剥離した。該化粧材の剥離面を目視で観察し、以下の判定基準で評価した。

- ◎ 絵柄の剥離がいずれの温度においても全くない
- △ 絵柄の剥離はあるものの軽微なもので実用上問題がない
- × 絵柄の剥離が著しい

#### (4) 耐汚染性

JIS K-6902に準拠して、汚染物を化粧材表面に塗布し、ふき取った後の汚染物の残存具合を目視にて観察した。判定基準を以下のようにして評価した。

- ◎ 汚染物の残存は全くない
- △ 汚染物の残存はあるものの軽微なもので実用上問題がない
- × 汚染物の残存が著しい

#### (5) マーリング性能

29. 4kPa(300g/cm<sup>2</sup>)の荷重となるように調整された重りに、スチールウール(#0000)を取り付けて、化粧材の表面を50回擦り、該表面の艶の変化を目視にて観察した。判定基準を以下のようにして評価した。

- ◎ 全く変化がない
- △ 変化はあるものの軽微なもので実用上問題がない
- × 変化が著しい

#### [0059] 実施例1

基材2として、米秤量30g/m<sup>2</sup>の建材用紙間強化紙を用い、その片面にアクリル樹脂と硝化綿をバインダーとし、チタン白、弁柄、黄鉛を着色剤とするインキを用いて、

塗工量5g/m<sup>2</sup>の(全面ベタ)層をグラビア印刷にて施して着色層6とした。その上に硝化綿をバインダーとし、弁柄を主成分とする着色剤を含有するインキを用いて、木目模様の絵柄層7をグラビア印刷にて形成した。

次いで、数平均分子量20,000、ガラス転移温度(Tg)−59.8°Cのポリエステルウレタン系樹脂とトリレンジイソシアネートからなるポリイソシアネートをバインダーとする塗料組成物を用いて、塗工量7g/m<sup>2</sup>で全面にグラビア印刷して浸透防止層8(プライマー層)を形成した。

次に、数平均分子量30,000、ガラス転移温度(Tg)−62.8°Cのポリエステルウレタン系樹脂をバインダーとした透明インキ100質量部に対して、平均粒子径1.5μmのシリカ粒子を10質量部配合したインキ組成物を用いて木目模様の導管部分に位置同調するようにグラビア印刷にて低艶絵柄インキ層3を形成した。

これらインキ層の上に3官能アクリレートモノマーであるエチレンオキサイド変性トリメチロールプロパンエチレンオキサイドトリアクリレートを60質量部と6官能アクリレートモノマーであるジペンタエリスリトルヘキサアクリレートを40質量部、平均粒子径5μmのシリカ粒子2質量部及びシリコーンアクリレートプレポリマー1質量部からなる電子線硬化性樹脂組成物を塗工量5g/m<sup>2</sup>でグラビアオフセットコータ法により塗工した。塗工後、加速電圧175kV、照射線量50kGy(5Mrad)の電子線を照射して、電子線硬化性樹脂組成物を硬化させて、表面保護層5とした。次いで、70°Cで24時間の養生を行い、化粧材を得た。

この化粧材について、艶の評価、耐水性、経時剥離性、耐汚染性及びマーリング性能について評価した。その結果を第1表に示す。

#### [0060] 実施例2

実施例1に記載の低艶絵柄インキにおいて、ポリエステルウレタン系樹脂90質量%と不飽和ポリエステル樹脂10質量%とを混合したものをバインダー樹脂とし、さらに着色剤としてカーボンブラックと弁柄を添加し、黒褐色に着色したものを用いたこと以外は実施例1と同様にして化粧材を得た。

この化粧材について、艶の評価、耐水性、経時剥離性、耐汚染性及びマーリング性能について評価した。その結果を第1表に示す。

[0061] 実施例1及び実施例2で得られた化粧材について、その断面を顕微鏡で拡大して観察したところ、表面保護層中の低艶絵柄インキ層の直上部及びその近傍が光を散乱する低艶状態となり、またその他の表面層は光を散乱せず、高透明状態となっていることが観察された。そして、該化粧材を表面保護層側から目視観察すると、低艶絵柄インキ層部分が凹部として認識された。

[0062] 実施例3

電子線硬化性樹脂組成物中の平均粒子径 $5\text{ }\mu\text{m}$ のシリカ粒子を8質量部としたこと以外は実施例1と同様にして化粧材を得た。

この化粧材について、艶の評価、耐水性、経時剥離性、耐汚染性及びマーリング性能について評価した。その結果を第1表に示す。

[0063] 実施例4

低艶絵柄インキ層を形成するためのインキのバインダーを実施例1に記載されるポリエステルウレタン系樹脂80質量%と、不飽和ポリエステル樹脂20質量%の混合物とし、電子線硬化性樹脂組成物中の平均粒子径 $5\text{ }\mu\text{m}$ のシリカ粒子を8質量部としたこと以外は実施例1と同様にして化粧材を得た。

この化粧材について、艶の評価、耐水性、経時剥離性、耐汚染性及びマーリング性能について評価した。その結果を第1表に示す。

[0064] 実施例3及び実施例4で得られた化粧材について、その断面を顕微鏡で拡大して観察したところ、表面保護層中の低艶絵柄インキ層の直上部及びその近傍が光を散乱する低艶状態となり、またその他の表面層は光を散乱せず、高透明状態となっていることが観察された。そして、該化粧材を表面保護層側から目視観察すると、低艶絵柄インキ層部分が凹部として認識された。

また、実施例4で得られた化粧材の木目模様における導管部分の外観は、実施例1に比べて、導管部分の視覚的凹部がより鮮明に見えるものであった。

[0065] [表1]

第1表

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
グロス値	高光沢領域	40	40	40	40
	低光沢領域	10	10	10	8
耐水性	◎	◎	◎	◎	◎
経時剥離性	◎	◎	◎	◎	◎
耐汚染性	◎	◎	◎	◎	◎
マーリング性能	◎	◎	◎	◎	◎

## [0066] 実施例5

低艶絵柄インキ層3を、図6に示すように、3-a、3-b及び3-cとして示す3段階の階調としたこと以外は実施例1と同様にして化粧材を得た。3-a、3-b及び3-cで用いるインキの塗布量は、第2表に示すとおりである。

この化粧材について、艶の評価、耐水性、経時剥離性、耐汚染性及びマーリング性能について評価した。その結果を第2表に示す。

## [0067] 実施例6

低艶絵柄インキ層3を、低艶絵柄インキの塗布量を連続的に変化させ、図7に示すように連続的に層の厚さが変化するように形成したこと以外は実施例5と同様にして化粧材を得た。なお、基材、着色層、絵柄層及び浸透防止層の構成は実施例5と同様である。

低艶絵柄インキの塗布量は、層の厚さが最も厚い部分で $8\text{g}/\text{m}^2$ であり、厚さの最も厚い部分を中心として、略円形状にインキを塗布した際に、半径1cmの円周部分が $0\text{g}/\text{m}^2$ となるように、連続的に塗布量を減少させた。

この化粧材について、艶の評価、耐水性、経時剥離性、耐汚染性及びマーリング性能について評価した。その結果を第2表に示す。

[0068] 実施例5及び実施例6で得られた化粧材について、その断面を顕微鏡で拡大して観察したところ、表面保護層中の低艶絵柄インキ層の直上部及びその近傍が光を散乱する低艶状態となり、またその他の表面層は光を散乱せず、高透明状態となっていることが観察された。そして、実施例5に係る化粧材を表面保護層側から目視観察すると、低艶絵柄インキ層部分が凹部として認識され、かつ該凹部が段階的に変化

する、いわゆる階調模様として認識された。また、実施例6に係る化粧材を表面保護層側から目視観察すると、低艶絵柄インキ層部分が凹部として認識され、かつ該凹部が連続的に変化する模様として認識された。

[0069] [表2]

第2表

	実施例5		実施例6	
	インキ塗布量 (g/m <sup>2</sup> )	グロス値	インキ塗布量 (g/m <sup>2</sup> )	グロス値
高光沢領域	0	50	0	50
低光沢領域1(3-c)	4	30	—	—
低光沢領域2(3-b)	6	20	—	—
低光沢領域3(3-a)	8	10	8	10
耐水性	◎		◎	
経時剥離性	◎		◎	
耐汚染性	◎		◎	
マーリング性能	◎		◎	

[0070] 実施例7

基材2として、米秤量30g/m<sup>2</sup>の建材用紙間強化紙を用い、その片面にアクリル樹脂と硝化綿をバインダーとし、チタン白、弁柄、黄鉛を着色剤とするインキを用いて、塗工量5g/m<sup>2</sup>の(全面ベタ)層をグラビア印刷にて施して着色層6とした。その上に硝化綿をバインダーとし、弁柄を主成分とする着色剤を含有するインキを用いて、木目模様の絵柄層7をグラビア印刷にて形成した。

次いで、数平均分子量20,000、ガラス転移温度(Tg)−59.8℃のポリエステルウレタン系樹脂とトリレンジイソシアネートからなるポリイソシアネートをバインダーとする塗料組成物を用いて、塗工量7g/m<sup>2</sup>で全面にグラビア印刷して浸透防止層8を形成した。

次に、数平均分子量30,000、ガラス転移温度(Tg)−62.8℃のポリエステルウレタン系樹脂をバインダーとした透明インキ100質量部に対して、平均粒子径1.5μmのシリカ粒子を10質量部配合したインキ組成物を用いて木目模様の導管部分に位置同調するようにグラビア印刷にて低艶絵柄インキ層3を形成した。この際の塗工量は3g/m<sup>2</sup>であり、次工程の表面保護層形成後の低艶絵柄インキ層3の厚さは2μm

であった。

これらインキ層の上に3官能アクリレートモノマーであるエチレンオキサイド変性トリメチロールプロパンエチレンオキサイドアクリレートを60質量部と6官能アクリレートモノマーであるジペンタエリスリトルヘキサアクリレートを40質量部、平均粒子径2.5  $\mu$  m、CV値10%のシリカ粒子8質量部及びシリコーンアクリレートプレポリマー1質量部からなる電子線硬化性樹脂組成物を塗工量6g/m<sup>2</sup>でグラビアオフセットコータ法により塗工した。塗工後、加速電圧175kV、照射線量50kGy(5Mrad)の電子線を照射して、電子線硬化性樹脂組成物を硬化させて、表面保護層5とした。低艶絵柄インキ層3が存在しない領域の表面保護層5の厚さは4  $\mu$  mであった。次いで、70℃で24時間の養生を行い、化粧材を得た。

この化粧材について、艶の評価、耐水性、経時剥離性、耐汚染性及びマーリング性能について評価した。その結果を第3表に示す。

#### [0071] 参考例1

実施例7において、電子線硬化性樹脂組成物中のシリカ粒子として、平均粒子径が1.0  $\mu$  m、CV値10%のシリカ粒子を用いた以外は、実施例1と同様な操作を行い、化粧材を作製した。

この化粧材について、艶の評価、耐水性、経時剥離性、耐汚染性及びマーリング性能について評価した。その結果を第3表に示す。

#### [0072] 参考例2

実施例7において、電子線硬化性樹脂組成物中のシリカ粒子として、平均粒子径が6.0  $\mu$  m、CV値10%のシリカ粒子を用いた以外は、実施例7と同様な操作を行い、化粧材を作製した。

この化粧材について、艶の評価、耐水性、経時剥離性、耐汚染性及びマーリング性能について評価した。その結果を第3表に示す。

#### [0073] 参考例3

実施例7において、電子線硬化性樹脂組成物中にシリカ粒子を含有させなかつたこと意外は、実施例7と同様な操作を行い、化粧材を作製した。

この化粧材について、艶の評価、耐水性、経時剥離性、耐汚染性及びマーリング

性能について評価した。その結果を第3表に示す。

[0074] 実施例7及び参考例1～3の化粧材について、その断面を顕微鏡で拡大して観察したところ、表面保護層中の低艶絵柄インキ層の直上部及びその近傍が光を散乱する低艶状態となり、また、その他の表面層は光を散乱せず、高透明状態となっていることが観察された。また、実施例7では、低艶絵柄インキ層の直上部に位置する表面保護層の表面にシリカ粒子の頭出しが認められると共に、低艶絵柄インキ層の存在しない領域の表面保護層の表面には、シリカ粒子の頭出しが認められなかつた。

これに対し、参考例1では、低艶絵柄インキ層の直上部に存在する表面保護層及び低艶絵柄インキ層の存在しない領域の表面保護層のいずれの表面にも、シリカ粒子による頭出しが認められなかつた。また、参考例2では、低艶絵柄インキ層の直上部に存在する表面保護層及び低艶絵柄インキ層の存在しない領域の表面保護層のいずれの表面にも、シリカ粒子による頭出しが認められた。

そして、前記化粧材を表面保護層側から目視観察すると、いずれも、低艶絵柄インキ層部分が凹部として認識されたが、実施例7で得られた化粧材の木目模様における導管部分の外観は、比較例のものに比べて、導管部分の視覚的凹部がより鮮映に見えるものであった。

#### [0075] 実施例8

電子線の照射線量を30kGy(3Mrad)としたこと以外は実施例1と同様にして化粧材を得た。該化粧材の導管部はシャープな形状をとっていることが目視で観察された。

#### [0076] 参考例4

導管インキにシリカを入れなかつたこと以外は実施例8と同様にして化粧材を得た。該化粧材の導管部は実施例8にて製造した化粧材と比較して、シャープさに欠ける形状をとっていることが目視で観察された。

#### [0077] 実施例9

導管インキ中のシリカの含有量を20質量%としたこと以外は実施例8と同様にして化粧材を得た。該化粧材の導管部の艶があまり低くならず意匠感としては必ずしも十分なものではなかつたが、導管部はシャープな形状をとっていることが目視で観察

された。

[0078] 実施例10

導管インキに使用する版を、インキの転移量が異なるように版深を変えて製版したこと以外は実施例8と同様にして化粧材を得た。版深は最も深い部分を70  $\mu$  mとし、無段階に版深を調整して、セルのない部分から深さ70  $\mu$  mの部分までの階調版とした。セルのない部分に対応する部分での艶はグロス値60、版深が30~40  $\mu$  mに対応する部分での艶はグロス値30、版深が60~70  $\mu$  mに対応する部分での艶はグロス値10であって、その間は連続的に無段階に艶が変化した。この版を用い、本発明に係る導管インキを用いることによって、より天然物に近い木目調の化粧材が得られた。

[0079] 実施例11

電子線硬化性樹脂組成物にさらに焼成カオリン10質量部(平均粒径1.5  $\mu$  m)を加えたこと以外は実施例1と同様にして化粧材を得た。この化粧材について、艶の評価、耐水性、経時剥離性、耐汚染性及びマーリング性能について評価した。その結果を第3表に示す。焼成カオリンを添加することによって、実施例1で得られた化粧材よりもさらにマーリング性が向上した。

[0080] [表3]

第3表

		実施例7	参考例1	参考例2	参考例3	実施例11
グロス値	高光沢領域	60	80	40	80	40
	低光沢領域	10	50	10	50	10
耐水性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
経時剥離性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐汚染性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
マーリング性能	◎	◎	◎	△	◎	◎

[0081] 実施例12

実施例1で作製した化粧材の裏面と基板として厚さ2.5mmのラワン合板10とを、中央理化(株)製の水性エマルジョンであるエチレン・酢酸ビニル系接着剤「BA-820」で木材合板に塗布量60g/m<sup>2</sup>(wet)の条件で塗工して形成した接着剤層を介して接着せしめることにより、木質化粧板を作製した。

## 産業上の利用可能性

[0082] 本発明によれば、表面に模様が形成され、模様に応じた艶差を有し、該艶差が視覚的に凹部として認識される、表面に凹凸感を有する化粧材であって、かつ耐溶剤性、耐摩耗性、あるいは層間強度の高い化粧材を得ることができる。特に木目模様に用いた場合には、導管部分の艶差及び凹凸感をリアルに表現でき、実際の木材を用いた材料と同様の質感を得ることができる。

## 請求の範囲

[1] 基材上に少なくとも、部分的に設けられた低艶絵柄インキ層と、該低艶絵柄インキ層上に存在してこれと接触すると共に、該低艶絵柄インキ層が形成された領域及び該低艶絵柄インキ層が形成されていない領域とを含む全面にわたって被覆する表面保護層を有する化粧材であって、該表面保護層が電離放射線硬化性樹脂組成物の架橋硬化したものであり、かつ該表面保護層中には、該低艶絵柄インキ層の直上部及びその近傍に視覚的に凹部として認識される低光沢領域が形成されてなる化粧材。

[2] 基材上に少なくとも、部分的に設けられた低艶絵柄インキ層と、該低艶絵柄インキ層上に存在してこれと接触すると共に、該低艶絵柄インキ層が形成された領域及び該低艶絵柄インキ層が形成されてない領域とを含む全面にわたって被覆する表面保護層を有する化粧材であって、該表面保護層が電離放射線硬化性樹脂組成物の架橋硬化したものであり、低艶絵柄インキ層を構成する低艶絵柄インキがバインダーとして非架橋ウレタン樹脂を含むものであり、かつ電離放射線硬化性樹脂組成物が(メタ)アクリレート単量体を含むことを特徴とする化粧材。

[3] 低艶絵柄インキ層を構成する低艶絵柄インキがバインダーとして非架橋ウレタン樹脂と不飽和ポリエステル樹脂とを含む請求項2記載の化粧材。

[4] 電離放射線硬化性樹脂組成物が(メタ)アクリレート単量体のみからなる請求項2又は3に記載の化粧材。

[5] 低艶絵柄インキ層を構成するインキの厚みが均一でないことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の化粧材。

[6] 前記低艶絵柄インキ層が相対的に膜厚の厚い厚膜領域と、相対的に膜厚の薄い薄膜領域とからなるとともに、該厚膜領域の直上部及びその近傍は相対的により低光沢であり、該薄膜領域の直上部及びその近傍は相対的により高光沢である低光沢領域が形成されてなる請求項5に記載の化粧材。

[7] 前記表面保護層中に微粒子を含み、かつ該微粒子の平均粒径が、前記低艶絵柄インキ層の直上部に位置する表面保護層の最大厚さのプラス側近傍値であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の化粧材。

[8] 微粒子の粒度分布の変動係数CV値[(粒径の標準偏差／平均粒径)×100]が30%以下である請求項7に記載の化粧材。

[9] 微粒子の平均粒径を $d_A$ 、低艶絵柄インキ層の直上部に位置する表面保護層の最大厚さを $t_M$ 、低艶絵柄インキ層が存在しない領域の表面保護層の厚さを $t_G$ とした場合、式(I)

$$1. 05 \times t_M \leq d_A \leq t_G \quad \cdots (I)$$

の関係を満たす請求項7又は8に記載の化粧材。

[10] 表面保護層中の微粒子の含有量が2~20質量%である請求項7~9のいずれかに記載の化粧材。

[11] 前記表面保護層がエチレンオキサイド変性重合性化合物を含有する電離放射線硬化性樹脂組成物の架橋硬化したものであり、かつ該表面保護層が焼成カオリン粒子を含有する請求項1~10のいずれかに記載の化粧材。

[12] 低艶絵柄インキ層を構成する低艶絵柄インキが体质顔料を含むことを特徴とする請求項1~11のいずれかに記載の化粧材。

[13] 電離放射線硬化性樹脂組成物が電子線硬化性樹脂組成物である請求項1~12のいずれかに記載の化粧材。

[14] 低光沢領域の上部に位置する表面保護層の表面が凸形状を有する請求項1及び5~13のいずれかに記載の化粧材。

[15] 基材と低艶絵柄インキ層の間にさらに浸透防止層を有する請求項1~14のいずれかに記載の化粧材。

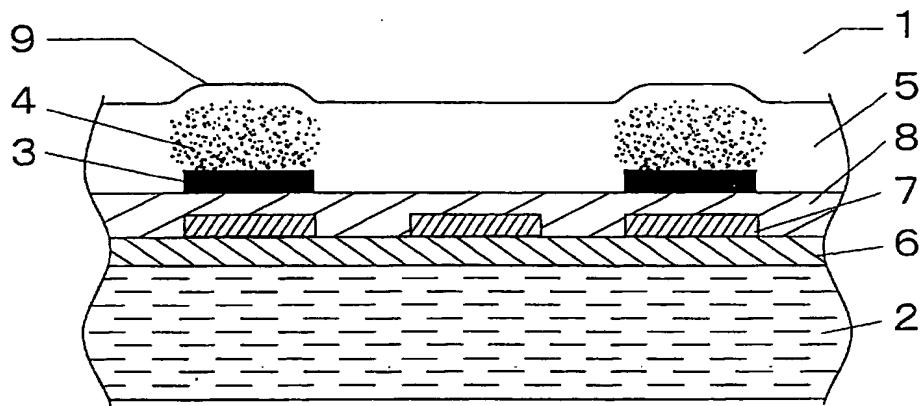
[16] 基材が浸透性基材である請求項15記載の化粧材。

[17] 基材上に着色層、絵柄層、浸透防止層が積層され、その上に低艶絵柄インキ層と該低艶絵柄インキ層上に存在してこれと接触すると共に、該低艶絵柄インキ層が形成された領域及び該低艶絵柄インキ層が形成されていない領域とを含む全面にわたって被覆する表面保護層を有する請求項1~16のいずれかに記載の化粧材。

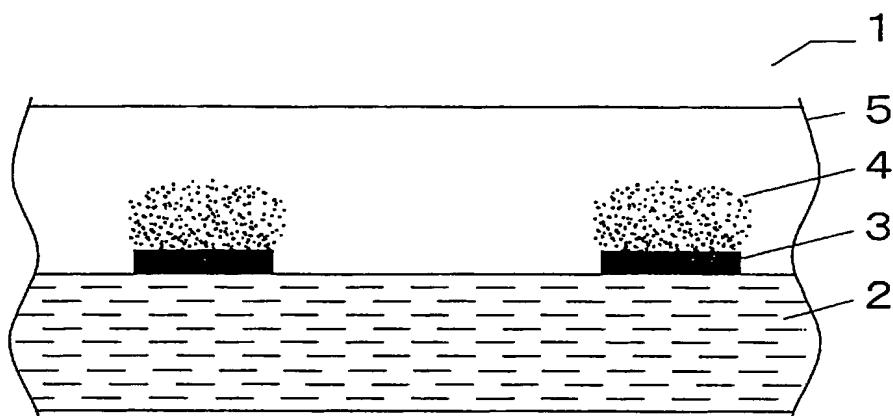
[18] 絵柄層が木目模様を形成するものであり、低艶絵柄インキ層が導管部の低艶部分を形成するものである請求項17記載の化粧材。

[19] 請求項1~18のいずれかに記載の化粧材を基板に貼付した化粧板。

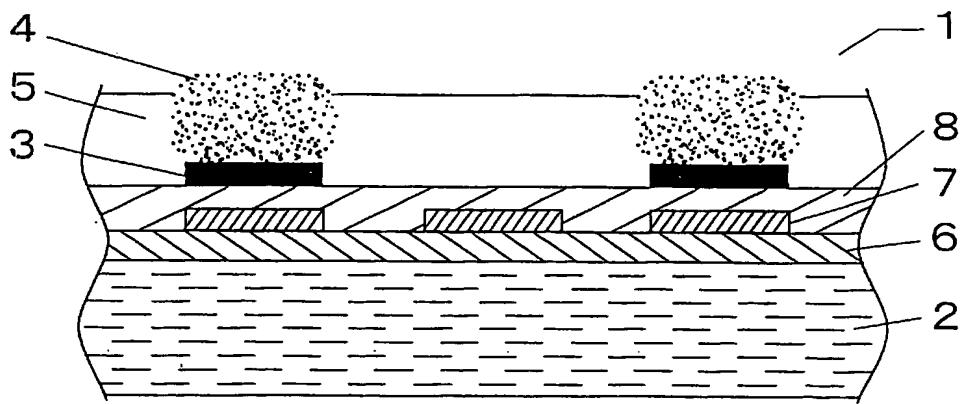
[図1]



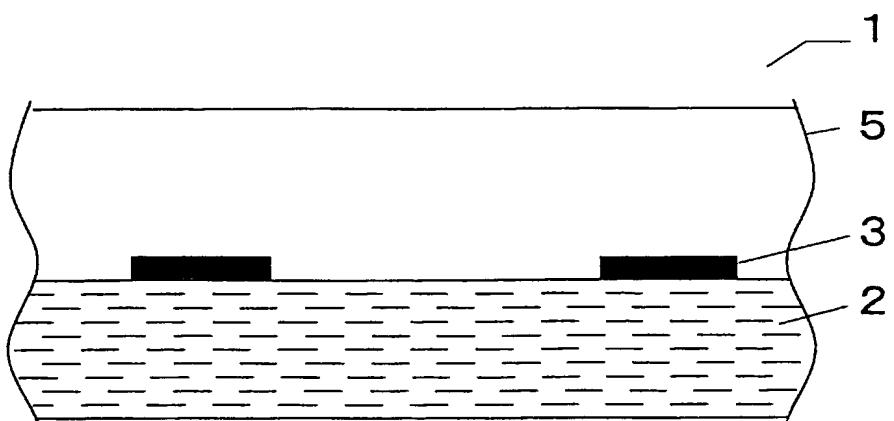
[図2]



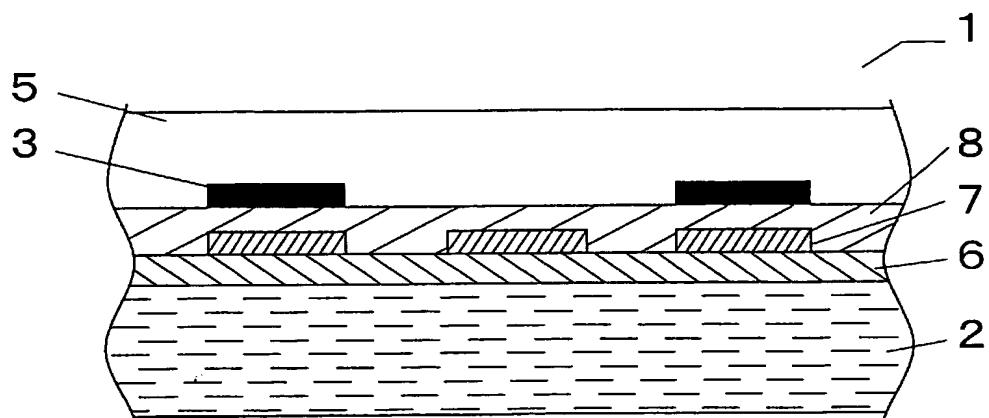
[図3]



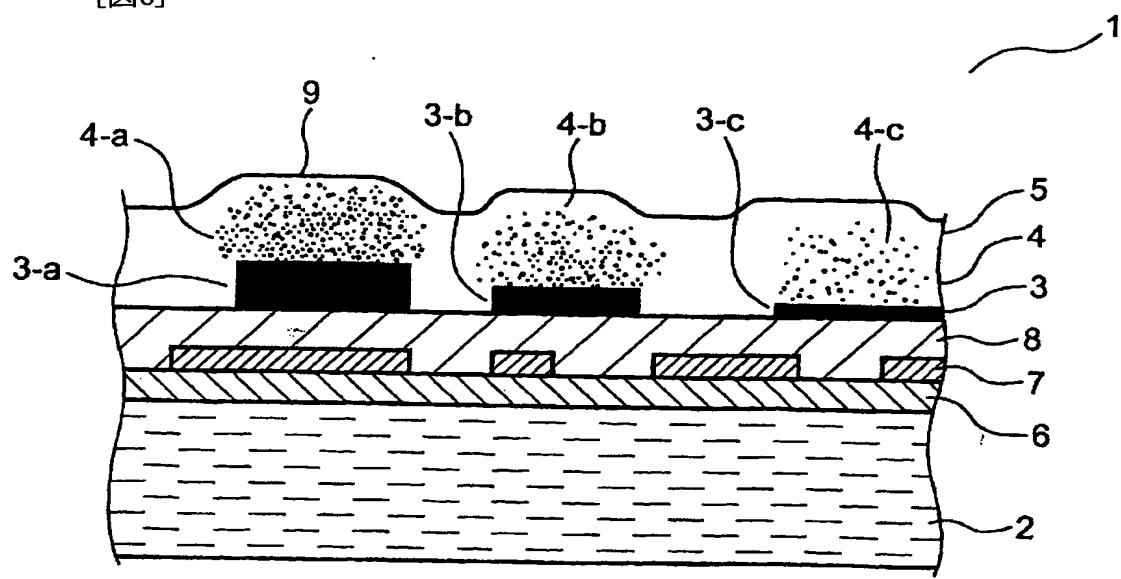
[図4]



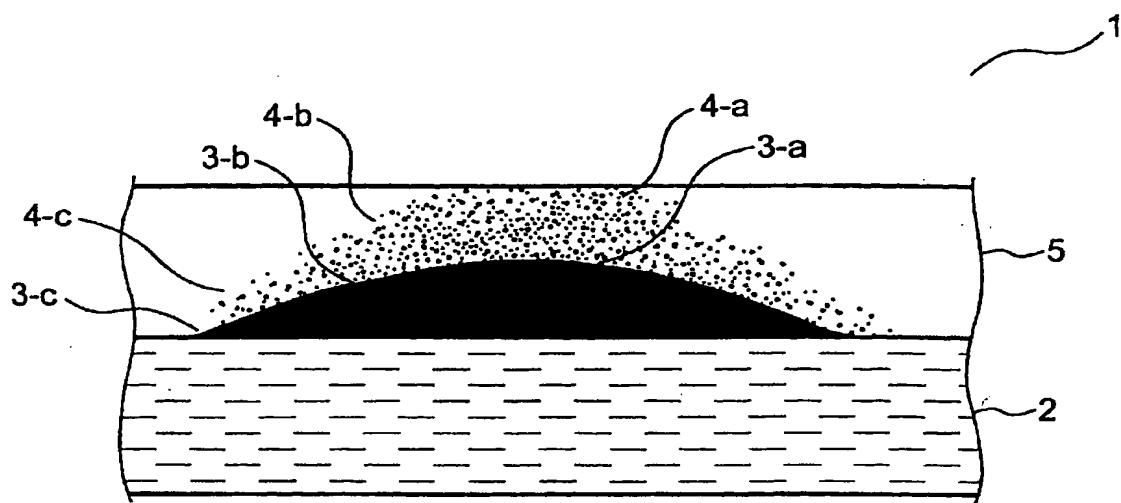
[図5]



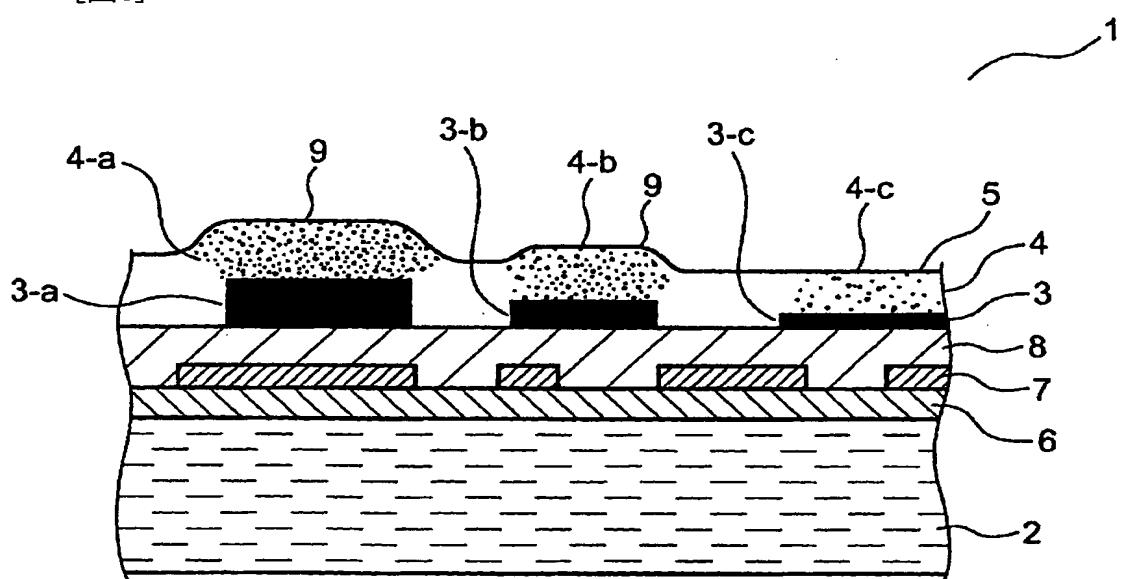
[図6]



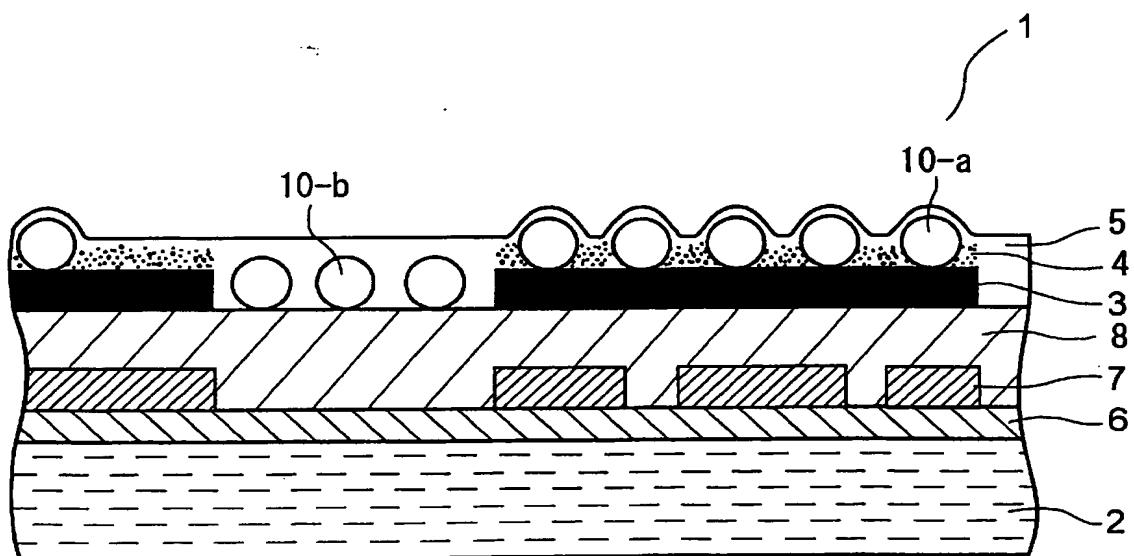
[図7]



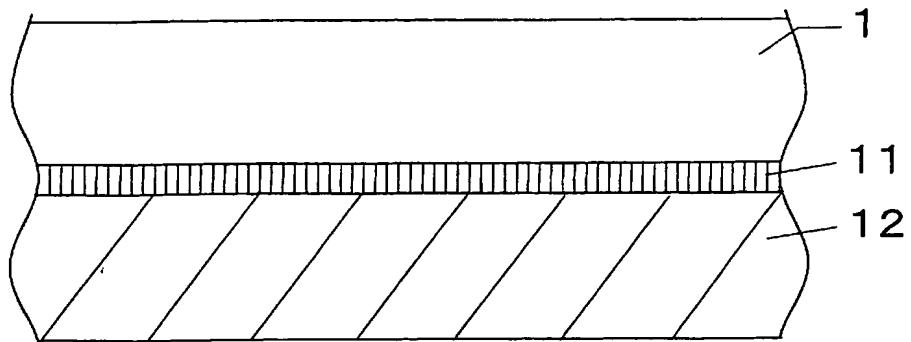
[図8]



[図9]



[図10]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014367

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> B32B33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> B32B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-138470 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 22 May, 2001 (22.05.01), (Family: none)	1-19
A	JP 2000-328498 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 28 November, 2000 (28.11.00), (Family: none)	1-19
A	JP 2002-264289 A (Honda Motor Co., Ltd.), 18 September, 2002 (18.09.02), (Family: none)	1-19

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
27 December, 2004 (27.12.04)

Date of mailing of the international search report  
18 January, 2005 (18.01.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 B32B33/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 B32B1/00-35/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-138470 A (大日本印刷株式会社) 2001. 05. 22 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2000-328498 A (大日本印刷株式会社) 2000. 11. 28 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2002-264289 A (本田技研工業株式会社) 2002. 09. 18 (ファミリーなし)	1-19

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

27. 12. 2004

## 国際調査報告の発送日

18. 1. 2005

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

川端 康之

4S 9156

電話番号 03-3581-1101 内線 3430